

COATING SOLUTION FOR FORMATION OF TRANSPARENT ION GETTER FILM, FILM-ATTACHED SUBSTRATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

Publication number: JP2000169766

Publication date: 2000-06-20

Inventor: YOSHIDA NOBUAKI; NAKAJIMA AKIRA; KOMATSU MICHIO

Applicant: CATALYSTS & CHEM IND CO

Classification:

- international: G09F9/37; B01D71/02; C09D5/00; C09D7/12; G02F1/1333; G09F9/37; B01D71/00; C09D5/00; C09D7/12; G02F1/13; (IPC1-7): C09D7/12; B01D71/02; C09D5/00; G02F1/1333; G09F9/37

- european:

Application number: JP19980345804 19981204

Priority number(s): JP19980345804 19981204

Report a data error here

Abstract of JP2000169766

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating solution for transparent film formation, which is capable of forming a film that is excellent in scratch resistance, acid resistance, alkali resistance, water resistance and insulating property, is excellent in adhesion to an electrode film or an aligned film made of a highly hydrophobic resins such as a polyimide resin, and is able to reduce an impurity ion component in a liquid crystal, and a film-attached substrate and a liquid crystal display cell, both having such a film as mentioned above. **SOLUTION:** The coating solution for the formation of a transparent ion getter film comprises (A) a matrix-forming component, and (B) ion-adsorbing inorganic fine particles, each dispersed in a mixed solvent of water and an organic solvent, wherein the ion-adsorbing inorganic fine particles (B) have an average particle size ranging from 1 nm to 10 μ m, and the ion-adsorbing inorganic fine particles have an ion adsorption capacity ranging from 0.1 to 3.0 mmols/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169766

(P2000-169766A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z 2 H 0 9 0
B 0 1 D 71/02		B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 3 8
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0 5 C 0 9 4
	5 0 5		5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-345804

(22)出願日 平成10年12月4日(1998.12.4)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 吉 田 宣 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明イオンゲッター膜形成用塗布液、被膜付基材および液晶表示セル

(57)【要約】

【課題】 耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、絶縁性に優れ、電極膜あるいはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる配向膜などとの密着性にも優れ、さらに液晶中の不純物イオン成分を低減化できる被膜を形成可能な透明被膜形成用塗布液、このような被膜を有する被膜付基材および液晶表示セルを提供する。

【解決手段】 (A)マトリックス形成成分および

(B)イオン吸着性無機微粒子が、水と有機溶媒とからなる混合溶媒中に分散されてなり、該(B)イオン吸着性無機微粒子の平均粒子径が1nm~10μmの範囲にあり、かつイオン吸着性無機微粒子のイオン吸着容量が0.1~3.0mmol/gの範囲にある透明イオンゲッター膜形成用塗布液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) マトリックス形成成分および (B) イオン吸着性無機微粒子が、水と有機溶媒とからなる混合溶媒中に分散されてなり、

該 (B) イオン吸着性無機微粒子の平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあり、かつイオン吸着性無機微粒子のイオン吸着容量が $0.1 \sim 3.0\text{ mmol/g}$ の範囲にあることを特徴とする透明イオンゲッター膜形成用塗布液。

【請求項 2】 マトリックス形成成分が、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、金属アルコキシドおよびポリシラザンから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の透明イオンゲッター膜形成用塗布液。

【請求項 3】 基材表面に請求項 1 または 2 に記載の透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布してなる透明イオンゲッター膜が形成されていることを特徴とする透明イオンゲッター膜付基材。

【請求項 4】 透明イオンゲッター膜の細孔容積が $0.01 \sim 0.3\text{ ml/g}$ の範囲にあり、平均細孔径が $1 \sim 20\text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 3 に記載の透明イオンゲッター膜付基材。

【請求項 5】 少なくとも一方の基板の表面に透明電極膜、透明イオンゲッター膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、請求項 1 または 2 に記載の透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項 6】 少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、請求項 1 または 2 に記載の透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項 7】 少なくとも一方の基板の表面には TFT アレイ、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、請求項 1 または 2 に記載の透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴とする液晶表示セル。

【請求項 8】 透明イオンゲッター膜の細孔容積が 0.0

$1 \sim 0.3\text{ ml/g}$ の範囲にあり、平均細孔径が $1 \sim 20\text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、透明イオンゲッター膜形成用塗布液および透明イオンゲッター膜付基材、液晶表示セルに関する。さらに詳しくは、本発明は、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、配向膜との密着性などに優れ、数 $\mu\text{ m}$ 程度の微細な凹凸を有する基板を平坦化することができるとともに、液晶表示パネル中のイオン量を低減できる被膜を形成することが可能な透明被膜形成用塗布液、該被膜形成用塗布液から形成された被膜を有する被膜付基材、および該被膜付基材を有する液晶表示セルに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来より、ガラス基板の表面にITOなどの透明電極膜、ポリイミドなどの高分子からなる配向膜が順次積層されている一対の透明電極付基板を、それぞれの透明電極膜同士が対向するようにスペーサを介して対向させ、このスペーサによって所定の間隔に開けられた隙間に液晶を封入した液晶表示セルが知られている。

【0003】 このタイプの液晶表示セルは、製造工程で液晶セル内部に混入した異物やスペーサによって配向膜が傷つけられ、その結果、上下の電極間に導通が生じ、この導通に起因する表示不良が発生することがあった。

【0004】 このため、上記のような液晶表示セルでは、透明電極付基板の透明電極膜と配向膜との間に絶縁膜が形成されている（特開昭 60-260021 号公報、特開平 1-150116 号公報、特開平 2-221923 号公報など参照）。

【0005】 ところで、上記配向膜としてはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂が多く用いられている。このような疎水性の強い樹脂からなる配向膜を絶縁膜上に形成すると、絶縁膜と配向膜との密着性が不十分となり、液晶表示セルにラビング傷などによる表示むらが生じることがあった。このため、本願出願人は特開平 4-247427 号において、配向膜との密着性に優れた絶縁膜を形成可能な塗布液として、特定の粒子径を有する無機化合物を含むものを提案している。

【0006】 また、透明電極と配向膜との間にこのような絶縁膜を形成すると、配向膜のラビング時に発生する静電気などによって配向膜に傷や配向不良などが生じることがあった。このため本願出願人は、特開平 5-232459 号公報において、導電性微粒子とマトリックスとからなり、かつ表面抵抗が $10^9 \sim 10^{13}\text{ }\Omega/\square$ である保護膜を透明電極表面に形成することを提案している。

【0007】 このような液晶表示セルを用いた液晶表示

装置として、TFT型液晶表示装置およびSTN型液晶表示装置が知られている。TFT型液晶表示装置は、透明基板上にTFT（薄膜トランジスタ）素子、データ電極などのTFTアレイが設けられている。このTFTアレイによる凹凸を平坦化膜により平坦化した後、その上にITOなどの表示電極を取り付ける構成にすることにより、開口率の向上とTFTアレイの凹凸による液晶の配向乱れをなくすようにしている。さらにカラーフィルターを有する液晶表示装置においても、カラーフィルター画素の平坦化あるいは信頼性向上のために絶縁性保護被膜が設けられている。

【0008】このような電子材料分野における平坦化被膜、絶縁性保護被膜の形成材料として、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂などの有機樹脂、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの無機物、有機・無機複合系のアルキルトリヒドロキシシランの重合体などが用いられている。しかしながらこれらの被膜形成材では、耐熱性、クラックの発生、被膜の強度、該被膜上へのレジスト膜の形成性などに問題があった。このため、本出願人はWO97/49775号において、無機化合物粒子と特定の有機ケイ素化合物の加水分解物を含む透明被膜形成用塗布液を提案している。

【0009】ところで、上記した各種の液晶表示装置のうち、TFT型液晶表示装置においては高電圧保持率特性を持たせるために、セルを構成する材料に起因するイオンおよびセル製造プロセスで混入するイオンを低減させるなどの対策がとられているが、信頼性を高めるためにさらに液晶中の不純物を低減することが要求されている。

【0010】また、STN型液晶表示装置においては、消費電力の低減を図るべく液晶材料の改良が進められている。この消費電力の低減のために液晶材料として、低い閾値電圧を示す極性の強い官能基を持つ液晶が用いられるようになってきているが、このような液晶を用いたパネルは、従来の液晶表示装置用パネルよりも液晶中の可動イオンによる表示不良を生じることがある。このため、液晶中の可動イオン（イオン性不純分）を低減することが行われているが、高度に、かつ効果的に除去することが困難であり、表示不良の課題は解決に至っていない。さらに、このようなイオン性不純分は経時的にセル構成材料から溶出することがあり、長期信頼性に欠けることから、長期にわたってイオン性不純分濃度を低く保つことが要求されている。

【0011】このような情況のもと、本発明者らは、液晶中の不純物イオン成分を低減化する方法について、鋭意検討したところ、液晶表示セルの透明電極と配向膜との間にイオン吸着能を有する無機の超微粒子を含む透明イオンゲッター膜を設けることによって、液晶中のイオン成分を低減させ、液晶表示装置の表示品位を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

【発明の目的】本発明は、前記のような従来技術における問題点を解決すべくなされたものであり、すなわち耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、絶縁性に優れ、電極膜あるいはポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる配向膜などとの密着性にも優れ、さらに液晶中の不純物イオン成分を低減化する被膜を形成可能な透明被膜形成用塗布液、このような被膜を有する被膜付基材および液晶表示セルを提供することを目的としている。

【0013】

【発明の概要】本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液は、(A)マトリックス形成成分および(B)イオン吸着性無機微粒子が、水と有機溶媒とからなる混合溶媒中に分散されてなり、該(B)イオン吸着性無機微粒子の平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあり、かつイオン吸着性無機微粒子のイオン吸着容量が $0.1 \sim 3.0\text{ mmol/g}$ の範囲にあることを特徴としている。

【0014】前記(A)マトリックス形成成分が、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、金属アルコキシドおよびポリシラゼンから選ばれる1種または2種以上の混合物からなることが好ましい。

【0015】本発明に係る透明イオンゲッター膜付基材は、基材表面に前記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布してなる透明イオンゲッター膜が形成されていることを特徴としている。

【0016】本発明に係る第1の液晶表示セルは、基板の表面に透明電極膜、透明イオンゲッター膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、前記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴としている。

【0017】本発明に係る第2の液晶表示セルは、基板の表面にカラーフィルター、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、前記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴としている。

【0018】本発明に係る第3の液晶表示セルは、基板の表面にはTFTアレイ、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表

示セルにおいて、透明イオンゲッター膜が、前記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜であることを特徴としている。

【0019】

【発明の具体的説明】以下本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液、該膜付基材および液晶表示セルについて具体的に説明する。

【0020】【透明イオンゲッター膜形成用塗布液】まず本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液について説明する。本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液は、(A)マトリックス形成成分および(B)イオン吸着性無機微粒子が、水と有機溶媒とからなる混合溶媒に分散されている

(A) マトリックス形成成分

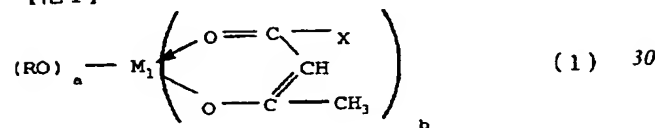
本発明の透明イオンゲッター膜形成用塗布液に用いられる(A)マトリックス形成成分は、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)ポリシラザンおよび(d)金属アルコキシドから選ばれる1種または2種以上の混合物からなることが好ましい。なお、このようなマトリックス形成成分は、マトリックスの前駆体である。

【0021】(a)アセチルアセトナトキレート化合物

本発明に用いられるアセチルアセトナトキレート化合物はアセチルアセトンを配位子とするキレート化合物で、下記化学式(1)で表される化合物またはその縮合体である。

【0022】

【化1】



*

一般式 $R_a - Si(OR')_{4-a}$

(ただし、式中、Rは $-C_n H_{2n+1}$ または C_6H_5 であり、R'は $-C_n H_{2n+1}$ または $-C_2 H_4 OC_n H_{2n+1}$ であり、aは0ないし3の整数であり、nは1ないし4の整数である。)で示される有機ケイ素化合物が用いられる。

【0027】このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシランなどが好ましく用いられる。

【0028】これらの有機ケイ素化合物は、そのままの状態でも、あるいは部分加水分解して用いてもよい。このような部分加水分解は、従来から行われている通常の方法、たとえばメタノールまたはエタノールなどのアルコールに有機ケイ素化合物を混合し、水と酸とを加えて

*【0023】[ただし、式中、a+bは2~4であり、aは0~3であり、bは1~4であり、Rは $-C_n H_{2n+1}$ (n=3または4)であり、Xは $-CH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-C_2H_5$ または $-OC_2H_5$ である。M₁は周期率表第IB族、第IIA族、第IIIA族、第IVA族、第VA族、第VIA族、第VIIA族、第VIII族から選ばれる元素またはバナジウム(VO)である。この内、これらの元素などとa、bの好ましい組み合わせは、次表の通りである。]

【0024】

【表1】

表1

a	0~1	0~2	0~3
b	1~2	1~3	1~4
a+b	2	3	4
M ₁	Co, Cu, Mg, Mn, Pb, Ni, Zn, Sn, Ba, Be, VO	Al, Cr, Fe, V, Co, In, Ta, Y, B	Ti, Zr, Hf, Sb

【0025】このような化合物の具体例としては、たとえばジブトキシビスアセチルアセトナトジルコニウム、トリブトキシモノアセチルアセトナトジルコニウム、ビスアセチルアセトナト鉛、トリスアセチルアセトナト鉄、ジブトキシビスアセチルアセトナトハフニウム、モノアセチルアセトナトトリブトキシハフニウムなどが挙げられる。

【0026】(b)ケイ素化合物

本発明に用いられる有機ケイ素化合物としては、

(2)

部分加水分解する方法に従って得ることができる。

【0029】上記有機ケイ素化合物が添加された本発明に係る透明被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を乾燥・焼成すると、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

【0030】(c)金属アルコキシド

またマトリックス形成成分として使用される金属アルコキシドとしては、 $M_2(OR)_n$ (式中、M₂は金属原子であり、Rはアルキル基または $-C_m H_{2m+2}O_2$ (m=3~10)であり、nはM₂の原子価と同じ整数である。)で表される化合物またはそれらの縮合体が好ましく、これらの化合物またはその縮合体から選ばれる1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。上記式中のM₂は、金属であれば特に限定されることはないが、好ましいM₂は、Be、Al、Sc、Ti、V、Cr、

Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W、Pb、Bi、CeまたはCuである。

【0031】このような金属アルコキシドとしては、具体的には、テトラブトキシジルコニウム、ジイソプロポキシジブトキシチタニウム、ジエトキシ鉛などが好ましく用いられる。

【0032】上記金属アルコキシドを添加した本発明に係る透明被膜形成用塗布液を塗布・乾燥・焼成すると、この金属アルコキシドの重合硬化により、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れた被膜が形成される。

【0033】(d)ポリシラザン

またマトリックス形成成分として用いられるポリシラザンは、下記式(3)で表される繰り返し単位を有するものである。

【0034】

【化2】



【0035】【ただし、式中、R₁、R₂およびR₃は、それぞれ水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基である。】

マトリックス形成成分として、前記式(3)で表されるポリシラザンを用いる場合、アルキル基がメチル基、エチル基、またはプロピル基であるポリシラザンが好ましい。この場合には、加熱時に分解するアルキル基がなく、加熱時に膜の収縮が少なく、このため収縮ストレス時にクラックが生じることが少なくなり、クラックのほとんどない透明イオンゲッター膜が得られる。

【0036】また、上記式(3)で表される繰り返し単位を有するポリシラザンは、直鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状のポリシラザンと環状のポリシラザンとが混合して含まれていてもよい。

【0037】さらに、このようなポリシラザンの数平均分子量は、500～10,000、好ましくは1,000～4,000の範囲にあることが望ましい。数平均分子量が500未満では、加熱硬化時に低分子量のポリシラザンが揮発し、得られた透明イオンゲッター膜が多孔質になりやすく、また、分子量が10,000を越えると、塗布液の流動性が低下する傾向がある。

【0038】本発明では、このような(A)マトリックス形成成分を、単独で使用しても、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

(A)マトリックス形成成分として2種以上併用する場合、(a)アセチルアセトナトキレート化合物、(b)有機ケイ素化合物、(c)ポリシラザン、(d)金属アルコキシドをそれぞれ、酸化物、窒化物に換算したとき、すなわち

(a)アセチルアセトナトキレート化合物を(M₁O_x)で表し、(b)有機ケイ素化合物を(SiO₂)で表し、(c)ポリシラザンを(SiN)で表し、(d)金属アルコキシドを(M₂O_x)で表したとき、各成分の重量比が、以下のような関係を満たしていることが望ましい。

【0039】

$$0 \leq M_1O_x / (SiO_2 + SiN + M_2O_x) \leq 10$$

アセチルアセトナトキレート化合物を使用する場合、この値が0.001以上であると、耐アルカリ性、耐酸性、耐塩水性、耐水性、耐溶剤性に優れた被膜を得ることができる。

【0040】また、有機ケイ素化合物およびポリシラザンと金属アルコキシドとの配合割合は、 $0 \leq M_2O_x / (SiO_2 + SiN + M_2O_x) \leq 1.0$ であることが好ましい。

(B)イオン吸着性無機微粒子

本発明の透明イオンゲッター膜形成用塗布液に用いられる(B)イオン吸着性無機微粒子は、無機イオン、特に液晶中に存在する無機イオンを吸着しうる微粒子であって、平均粒子径が1nm～10μmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましい範囲は10nm～5μmである。また、イオン吸着容量は0.1～3.0mmol/g、好ましくは0.2～3.0mmol/gの範囲にあることが好ましい。なお、(B)イオン吸着性無機微粒子が吸着しうるイオンとしては、たとえば、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Li⁺、Ag⁺、Mg⁺、Ca⁺、Sr⁺、Ba⁺、NH₄⁺などが挙げられる。

【0041】イオン吸着性無機微粒子は、平均粒子径が小さくなるとイオン吸着容量は高くなり、イオン吸着速度は早くなる傾向があるものの、平均粒径が1nm未満になると、さらにイオン吸着容量が高くなることもイオン吸着速度が早くなることもなく、さらにまた透明イオンゲッター膜の表面にポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる別の膜を密着性よく形成することができないことがある。また、平均粒子径が10μmを超えるとイオン吸着容量およびイオン吸着速度が低下するとともにイオンゲッター膜の透明性が低下することがある。

【0042】特に、平均粒子径が50nm以下、好ましくは10～40nmのイオン吸着性無機微粒子を含む塗布液を用いて、30nm～100μmの厚さで電極膜と配向膜の間に形成されたイオンゲッター膜は、表面に1～10nmの均一な表面荒さを有するので、疎水性の配向膜との密着性に優れている。

【0043】また、イオン吸着容量が0.1mmol/gより少ないと、イオンを十分に吸着することができないので、可動イオンによる表示不良を起こしたり、長期信頼性に欠けることがあり、3.0mmol/gより大きいイオン吸着量を有するイオン吸着性無機微粒子は得ることが困難である。

【0044】このようなイオン吸着性無機微粒子の平均

粒子径はレーザードップラー法またはTEM観察によって求めることができる。また、イオン吸着性無機微粒子のイオン吸着容量は以下のような方法で測定される。

【0045】濃度1重量%のNaCl水溶液100gに、120℃で乾燥して恒量化した無機イオン吸着体1.5gを加え、室温(25℃)で15時間攪拌した後、濾過して濾液を採取し、濾液中のNaイオン濃度を原子吸光法により分析し、元のNaCl水溶液のNaイオン濃度との濃度差から、無機イオン吸着体のイオン吸着量(mmole/g)を求める。

【0046】本発明の透明イオンゲッター膜形成用塗布液に用いるイオン吸着性無機微粒子としては、イオン吸着容量および平均粒子径が前記範囲にあれば特に制限はないが、 $\text{MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、付着水以外の結晶水、構造水酸基、表面水酸基のいずれかを金属酸化物(MO_x)1モル当たり水(H_2O)をモル数nが0.02~5の範囲で有している金属酸化物が好ましい。さらに好ましい範囲は0.1~3である。

【0047】このようなイオン吸着性無機微粒子を構成する金属酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Sb_2O_5 などの金属酸化物、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ などの複合金属酸化物あるいは固溶体、ゼオライト(結晶性アルミノシリケート)などが挙げられる。さらに、これらの2種以上の混合物も好ましく用いられる。

【0048】上記したイオン吸着性無機微粒子中の水のモル数nの値が0.02モル未満ではイオン吸着容量が小さすぎて液晶中のイオンを効果的に吸着することができず、5モルを越えて高い場合はイオンゲッター膜上に、スパッタリング法でITO膜を形成する際などに、水分子として脱離するためにスパッタリング装置内の真空到達時間が長くなる傾向があるので好ましくない。

【0049】このようなイオン吸着性無機微粒子に含まれる水のモル数nの値は、120℃で乾燥して恒量化したイオン吸着性無機微粒子の示差熱分析により、500℃までに減少した水の量を、金属酸化物1モルあたりの水のモル数として計算することによって求めることができる。

【0050】さらに、必要に応じて上記イオン吸着性無機微粒子以外の絶縁性または導電性の無機化合物微粒子を用いてもよい。このようなイオン吸着性無機微粒子は、水または有機溶媒に分散したゾルの状態で用いることが好ましいが、イオン吸着性無機微粒子を透明イオンゲッター膜形成用塗布液中に単分散または単分散に近い状態で分散できればゾル以外の状態にあるイオン吸着性無機微粒子を用いてもよい。

【0051】透明被膜形成用塗布液組成

本発明に係る透明被膜形成用塗布液は、(A)マトリックス形成成分と(B)イオン吸着性無機微粒子とが水と

有機溶媒とからなる混合溶媒に均一に溶解または分散されている。

【0052】このような透明被膜形成用塗布液に使用される有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類などから選ばれる公知の有機溶媒が使用される。このような有機溶媒は、単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0053】本発明に係る塗布液中の固形分濃度は、

(A)マトリックス形成成分および(B)イオン吸着性無機微粒子を酸化物、窒化物に換算した合計値で、15重量%以下であることが好ましい。この値が15重量%を越えると、塗布液の保存安定性が低下する傾向が生じ、一方、この固形分濃度が極端に低いと、目的の膜厚を得るのに多数回の塗布操作を繰り返すことが必要となるので、固形分濃度は0.1重量%以上が実用的である。

【0054】マトリックス形成成分(A)は、酸化物、窒化物換算で、形成したイオンゲッター膜中に、30~95重量%となるような量で塗布液中に、含まれていることが望ましい。

【0055】また(B)イオン吸着性無機微粒子は、塗布液中に、酸化物換算で、形成したイオンゲッター膜中に5~70重量%の範囲となるような量で存在していることが好ましい。このような範囲で、イオン吸着性無機微粒子がイオンゲッター膜中に存在していると、この塗布液から得られたイオンゲッター膜の表面に、さらにポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる別の被膜が密着性よく形成できるとともに、液晶パネル中のイオンを効果的に低減できる透明イオンゲッター膜が形成できる。なお、濃度が70重量%を越えると、この塗布液から形成されるイオンゲッター膜と下部基板、TFTアレイ、カラーフィルターなどとの密着性が低下することがある。

【0056】さらに、必要に応じてこれらのイオン吸着性無機微粒子以外の絶縁性または導電性の無機化合物微粒子が含まれている場合も、塗布液には、イオン吸着性無機微粒子とイオン吸着性無機微粒子以外の微粒子は、形成したイオンゲッター膜中に酸化物、窒化物の合計として5~70重量%の範囲の量で存在していることが好ましい。

【0057】本発明に係る透明被膜形成用塗布液塗布液中の水分濃度は、0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。水分濃度が0.1重量%未満であると、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザンおよび金属アルコキシドの加水分解、縮重合および複合化などが充分になされず、得られる被膜の耐擦傷性、耐久性が低下する傾向にあり、また、50重量%を越えると、塗布の際、塗布液が基材からはじかれやすくなり、被膜を形成しにくくなることがある。

【0058】本発明に係る透明被膜形成用塗布液では、

塗布液中に含まれる (A) マトリックス形成成分と

(B) イオン吸着性無機微粒子との混合割合、(A) マトリックス形成成分に含まれる金属種、(B) イオン吸着性無機微粒子の種類などによって、得られる被膜の屈折率および誘電率が自由にコントロールすることができる。

【0059】このようにして透明電極付基板の透明電極上に屈折率がコントロールされたイオンゲッター膜を形成することにより、たとえばこの上に形成される配向膜の屈折率より高くして電極などが透けて見えるのを防止

【0060】本発明の透明イオンゲッター膜形成用塗布液を用いて形成された透明イオンゲッター膜は、細孔容積が $0.01 \sim 0.3 \text{ ml/g}$ の範囲にあり、平均細孔径が $1 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲にある細孔を有していることが好ましい。

【0061】細孔容積が 0.01 ml/g 未満では、細孔が少ないためにイオン吸着性無機微粒子のイオン吸着能を充分発現することができず、 0.3 ml/g を超えると膜の強度が不十分となることがある。

【0062】また、平均細孔径が 1 nm 未満では、電圧を印加した際のイオンの拡散速度が遅く、イオン吸着性無機微粒子のイオン吸着能を充分発現することができないことがある。また、平均細孔径が 20 nm を超えると膜の強度が不十分となることがある。

【0063】このような透明イオンゲッター膜の細孔容積および平均細孔径は、基板上に形成した透明イオンゲッター膜を剥離し、剥離した透明イオンゲッター膜について N_2 吸着法によって測定される。

【0064】〔被膜付基材〕次に、本発明に係る被膜付基材について具体的に説明する。本発明に係る被膜付基材は、基材表面に上記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布してなる透明イオンゲッター膜が形成されていることを特徴としている。

【0065】透明イオンゲッター膜の細孔容積は、 $0.01 \sim 0.3 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.2 \text{ ml/g}$ の範囲にあることが好ましい。また、透明イオンゲッター膜の平均細孔径は、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 、好ましくは $2 \sim 8 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。

【0066】本発明に係る透明イオンゲッター膜付基材は、ガラス、プラスチックなどの基材表面に上記のような透明膜形成用塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷などの方法で塗布し、次いでこのようにして基材表面に形成された被膜を常温 $\sim 90^\circ\text{C}$ で乾燥し、さらに 200°C 以上、場合によっては 300°C 以上に加熱して硬化する方法により形成される。

【0067】さらにこの基材に形成されている被膜は、次のような方法で硬化促進処理が施されていてもよい。硬化促進処理として具体的には、記塗布工程または乾燥

工程の後に、あるいは乾燥工程中に、未硬化段階の被膜に可視光線よりも波長の短い電磁波を照射したり、未硬化段階の被膜を硬化反応を促進するガス雰囲気中に晒したりする処理が挙げられる。

【0068】このような加熱前の未硬化段階の被膜に照射する電磁波としては、具体的には紫外線、電子線、X線、 γ 線などが例示され、特に紫外線が好ましい。紫外線を照射処理を行う際には、たとえば、発光強度が約 250 nm と 360 nm とにおいて極大となり、光強度が 10 mW/cm^2 以上である高圧水銀ランプを紫外線源として使用し、 100 mJ/cm^2 以上、好ましくは 1000 mJ/cm^2 以上のエネルギー量の紫外線を照射することが望ましい。

【0069】また、加熱前の未硬化段階の被膜の硬化反応を促進するガスとしては、たとえばアンモニア、オゾンなどが例示される。またこのようなガス処理を行う場合、未硬化段階の被膜を、ガス濃度が $100 \sim 100,000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $1000 \sim 10,000 \text{ ppm}$ である上記活性ガス雰囲気下に、 $1 \sim 60$ 分曝すことが望ましい。

【0070】なお、このガス処理は、加熱硬化後に行っても同様の効果が得られる。上述したような硬化促進処理を行うと、透明イオンゲッター膜に含まれるアセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザン、金属アルコキシドなどの (A) マトリックス形成成分の縮重合、複合化が促進されると同時に、膜中に残存する水および溶媒の蒸発も促進される。このため、次の加熱工程において必要とされる加熱温度、加熱時間などの加熱硬化条件が緩和され、本発明に係るイオンゲッター膜付基材の製造を効率よく進めることができる。

【0071】以上のような工程によって本発明に係る透明イオンゲッター膜付基材が得られる。この基材上に形成され透明イオンゲッター膜は、表面硬度が高く、密着性、透明性に優れるとともに、耐擦傷性、耐水性、耐アルカリ性などの耐久性にも優れている上、液晶パネル中の可動イオンを効果的に低減でき、絶縁抵抗が高く、絶縁性の膜としても好適である。

【0072】〔液晶表示セル〕次に、本発明に係る液晶表示セルについて、具体的に説明する。本発明に係る液晶表示セルは、いずれも上記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を使用して形成された透明イオンゲッター膜を有する透明電極付基板を用いたものである。

【0073】本発明に係る第1の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面に透明電極膜、透明イオンゲッター膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間に設けられた間隙に液晶が封入されている液晶表示セルである。

【0074】図1は、本発明に係る第1の液晶表示セルの一態様例を模式的に表す断面図である。この液晶表示セル1は、ガラス基板11の表面に透明電極膜12、透明イオンゲッター膜13および配向膜14が順次積層されてなる一対の透明電極付基板2が、それぞれの透明電極膜12、12同士が対向するように複数のスペーサ粒子5により所定の間隔dを開けて配置され、この所定間隔dに開けられた透明電極膜12、12間の隙間に液晶4が封入されて形成されている。

【0075】透明イオンゲッター膜13は、上記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を透明電極膜12上に塗布することにより形成した膜であり、この膜は、表面硬度が高く、透明性および耐擦傷性に優れ、絶縁抵抗が高く、透明イオンゲッター膜13と配向膜14との密着性が良好である上に、液晶パネル中の（可動）イオンを効果的に低減することができる。

【0076】なお、本発明に係る第1の液晶表示セルでは、ガラス基板11と透明電極膜12との間にさらにSiO₂膜などのアルカリパッシベーション膜を形成した透明電極付基板を用いてもよいなど、さまざまな変形が可能である。

【0077】本発明に係る第2の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にカラーフィルター、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた隙間に液晶が封入されている液晶表示セルである。

【0078】図2は、本発明に係る第2の液晶表示セルの一態様例を模式的に表す概略図である。この図2にその特徴的部分が示されているカラー液晶表示装置1'は、ガラス基板21a上にアルカリパッシベーション膜21b、複数の画素電極21c、透明イオンゲッター膜21dおよび配向膜21eが順次積層された電極板21と、ガラス基板22a上にアルカリパッシベーション膜22b、カラーフィルター22c、透明イオンゲッター膜22d、透明電極22eおよび配向膜22fが順次積層された対向電極板22を有する液晶表示セル2'と、この液晶表示セルの両側に一対の偏光板3'、4'とを備えている。このうち、透明イオンゲッター膜21dおよび22dは、前記透明イオンゲッター膜形成用塗布液を塗布して形成された膜である。

【0079】前記液晶表示セル2の電極板21と対向電極板22とは、それぞれのガラス基板21aおよび22aを外側にして、複数の画素電極21cのそれぞれと複数のカラーフィルターR、G、Bのそれぞれが対向するように配置されている。また、この電極板21と対向電極板22との間の隙間には液晶23が封入されている。

【0080】さらに複数の画素電極21cのそれぞれと透明電極22eとの間には不図示の回路が形成され、こ

の回路はカラー液晶表示装置1本体に接続されている。また、対向電極板22のパッシベーション膜22b上に形成されたカラーフィルター22cは、R（レッドフィルター）、G（グリーンフィルター）、B（ブルーフィルター）の複数のカラー要素からなり、各カラー要素が互いに隣接するように規則正しく配列され、これにより液晶表示装置1'本体から送られてくる表示信号により特定の画素電極21cと透明電極22eとの間に形成された回路が作動し、表示信号に対応したカラー画像が対向電極板22の外側に配置された偏光板4を通して観察できるようになっている。

【0081】本発明に係る第3の液晶表示セルは、少なくとも一方の基板の表面にはTFTアレイ、透明イオンゲッター膜、透明電極膜および配向膜が順次積層されてなる一対の透明電極付基板が、それぞれの透明電極同士が対向するように所定の間隔をあけて配置され、この一対の透明電極付基板の間にあけられた隙間に液晶が封入されている液晶表示セルである。

【0082】図3は、本発明に係る第3の液晶表示セルの一態様例を模式的に表す概略断面図である。この液晶表示セル1''は、表面にTFTアレイ32が形成され、このTFTアレイ32表面に、透明イオンゲッター膜33、画素電極34および配向膜35が順次積層された透明絶縁性基板31と、表面にブラックマトリクス（遮蔽膜）42、カラーフィルター43、透明イオンゲッター膜44、対向電極45および配向膜46が順次積層された対向基板41とが、液晶層51とを挟んで配向膜35および46が対峙するように構成される。

【0083】なお、図1のように配向膜35および46の間にはスペーサ粒子が介在していてもよい。TFTアレイ32は、TFT素子、データ電極などからなるものである。

【0084】上記第1～第3の液晶表示セルでは、透明イオンゲッター膜の細孔容積が0.01～0.3ml/gの範囲にあり、平均細孔径が1～20nmの範囲にあることが好ましい。

【0085】以上のような本発明に係る液晶表示セルは、透明イオンゲッター膜によって液晶中の可動イオン（イオン性不純分）を低減されている。このため本発明に係る液晶表示セルは、高電圧保持率特性に優れ、表示不良が生じることがなく、長期信頼性に優れ、しかも消費電力が少なく済むため電力効率を高めることができる。

【0086】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液は、（A）マトリックス形成成分として、アセチルアセトナトキレート化合物、有機ケイ素化合物、ポリシラザンおよび金属アルコキシドから選ばれる1種または2種以上の混合物または複合物と、（B）特定のイオン吸着容量と粒子径を有す

るイオン吸着性無機微粒子とを含んでいる。

【0087】このため、平均粒子径が50nm以下のイオン吸着性無機微粒子を含む塗布液を用いて基材表面にたとえば平均1~10nmの表面粗さを有し、その凹凸の高さがほぼ一定でその分布も均一な被膜を形成することができ、得られた被膜は、耐擦傷性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性および絶縁性に優れ、さらには、この上に形成される膜、たとえばポリイミド樹脂などの疎水性の強い樹脂からなる膜などとの密着性にも優れている。また、本発明に係る塗布液を用いて凹凸を有する基板、例えばTFTアレイ付基板あるいはカラーフィルター付基板上に形成されたイオンゲッター膜の表面は平坦化されており、このため液晶層と接触する配向膜表面も平坦化されているので、表面形状に起因する液晶の表示乱れの抑制、表示ドメインの発生防止、パネル表示時の光抜けの低減およびコントラストの向上などに有効である。

【0088】特に、本発明に係るイオンゲッター膜は、イオン吸着能を有する無機イオン吸着性微粒子を含んでいるために液晶パネル中の（可動）イオンを効果的に低減できる。

【0089】このため、本発明に係る透明イオンゲッター膜形成用塗布液から形成される被膜は、液晶表示セルに用いられる透明電極の透明電極膜と配向膜との間に形成される絶縁膜、あるいはTFTアレイ付基板、カラーフィルター付基板上に形成される低誘電率平坦化膜として好適であり、得られる液晶表示装置は表示品位、長期信頼性に優れる。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例1】塗布液の調製

マトリックス形成成分としてエチルシリケート28（多摩化学工業社製：SiO₂濃度28.8重量%）14.6gを、純水5gおよびエチルアルコール62.3gとの混合溶媒に添加し、これに濃度61%の硝酸0.1gを加えてエチルシリケートの部分加水分解物（オリゴマー）溶液（分散液）を調製した。

【0092】この溶液に、イオン吸着性無機微粒子として平均粒径20nm、イオン吸着容量2.4mmol/gの五酸化アンチモン微粒子（Sb₂O₅・2.7H₂O）をヘキシレングリコールに均一分散させた固形分濃度10重量%のイオン吸着性無機微粒子ゾル18gを加えて24時間攪拌し、ついで、ヘキシレングリコール70g加えた後、減圧蒸留を行い固形分濃度6.0重量%の塗布液（A）を調製した。

【0093】透明イオンゲッター膜の形成

パターンニングされたITO表示電極つきガラス基板（旭硝子（株）製：30Ω/□以下品）上にフレキシ印刷にて塗布液（A）を塗布し、得られた塗膜を90℃で5分

間乾燥させた後、高圧水銀ランプで積算光量6,000mJ/cm²（365nm用センサにて測定）の条件で紫外線を照射し、次いで300℃で30分間焼成を行いイオンゲッター膜（A）を形成した。得られたイオンゲッター膜（A）の特性を表2に示す。また得られたイオンゲッター膜（A）の膜厚を触針式表面粗さ計で測定したところ80nmであった。

【0094】液晶表示セルの作成

次に、イオンゲッター膜（A）上にポリイミド膜形成用塗料（日産化学（株）製：サンエバー）をフレキシ印刷で塗布し、100℃で5分間乾燥した後、240℃で30分間加熱処理してポリイミド膜を形成し、ついでラビング処理を行った。

【0095】このようにして、硝子基板上に透明電極、イオンゲッター膜（A）およびラビング処理した配向膜が順次積層した透明電極付き基板を作製した。得られた透明電極付き基板を2枚使用して、一方の基板には（2枚の基板間距離に相当する粒子径）のスペーサを散布し、もう一方の基板にはエポキシ樹脂とシリカ微粒子からなるシーリング用のシール材を印刷し、これらの基板を透明電極同士が互いに対向するように貼り合わせ、STN液晶を封入し、ついで封入口を封止材で封止して、液晶表示セル（A）を作成した。

【0096】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル（A）中の可動イオン量をイオン密度測定機（東陽テクニカ社製：MTR-1）を用いて、印加電圧10V、三角波周波数0.1Hzの条件で測定した。液晶中の可動イオンによるピークは検出されなかった。

【0097】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、上記方法にて10枚の液晶表示セル（A）を作製し、点灯表示テストを実施し、表示ムラの有無について顕視観察を行った。このとき、表示ムラの発生しなかったパネルの枚数を調べた。

【0098】結果を表2に示す。

長期信頼性の評価

上記方法にて作製した10枚の液晶表示セル（A）を、高温高湿の環境（相対湿度95%、温度80℃）に500時間曝したのち、液晶表示セルの点灯表示テストを実施し、表示ムラの有無について目視観察を行った。このとき、表示ムラの発生しなかったパネルの枚数を調べた。

【0099】結果を表2に示す。

【0100】

【実施例2】塗布液の調製

イオン吸着性無機微粒子としてシリカゾルを乾燥して得られた平均粒径25nm、イオン吸着容量0.2mmol/gのシリカ微粒子（SiO₂・0.1H₂O）を用いた以外は実施例1と同様にして固形分濃度6.0重量%の塗布液（B）を調製した。

【0101】透明イオンゲッター膜の形成および液晶表示セルの作成

実施例 1 と同様にして、イオンゲッター膜 (B) を形成し、液晶セル (B) の作成をした。得られたイオンゲッター膜 (B) の特性を表 2 に示す。

【0102】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル (B) 中の可動イオン量を測定したところ、印加電圧が 1 V の付近に可動イオンによるピークが検出され、可動イオン量は 6.0 nC/cm^2 であった。

【0103】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、液晶表示セル (B) について実施例 1 と同様に表示ムラの有無について目視観察を行った。結果を表 2 に示す。

【0104】長期信頼性の評価

また、液晶表示セル (B) について実施例 1 と同様に長期信頼性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0105】

【実施例 3】塗布液の調製

イオン吸着性無機微粒子としてシリカアルミナゾル (触媒化成工業 (株) 製: USB ゾル) を乾燥して得た平均粒径 25 nm 、吸着容量のシリカ・アルミナ微粒子 $0.25 \text{ SiO}_2 \cdot 0.75 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.3 \text{ H}_2\text{O}$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして固形分濃度 $6.0 \text{ 重量}\%$ の塗布液 (C) を調製した。

【0106】透明イオンゲッター膜の形成および液晶表示セルの作成

実施例 1 と同様にしてイオンゲッター膜 (C) の形成および液晶セル (C) の作成をした。得られたイオンゲッター膜 (C) の特性を表 2 に示す。

【0107】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル (C) 中の可動イオン量を測定したところ、印加電圧が 1 V の付近に可動イオンによるピークが検出され、可動イオン量は 2.5 nC/cm^2 であった。

【0108】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、液晶表示セル (C) について実施例 1 と同様に表示ムラの有無について目視観察を行った。結果を表 2 に示す。

【0109】長期信頼性の評価

また、液晶表示セル (C) について実施例 1 と同様に長期信頼性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0110】

【実施例 4】塗布液の調製

マトリックス形成成分としてメチルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製: SiO_2 濃度 $44.1 \text{ 重量}\%$) 100 g とトリブトキシジルコニウムアセチルアセトナート (松本製薬工業 (株) 製: ZrO_2 濃度 $13.5 \text{ 重量}\%$) 17 g をイソプロピルアルコール 200 g とブタノール 60 g の混合溶媒に添加し、これを攪拌しながら、

純水 114 g と濃度 61% の硝酸を 1.0 g 添加し、 60°C で 15 時間かけてメチルトリメトキシシランとトリブトキシジルコニウムアセチルアセトナートの加水分解および重縮合物の分散液を調製した。この分散液を 30°C 以下に冷却し、陰イオン交換樹脂を添加して陰イオンを除去し、ついで陰イオン交換樹脂を分離して $\text{pH } 5.5$ の分散液を得た。

【0111】次いで、この分散液に、実施例 1 で用いた同じ五酸化アンチモン微粒子分散ゾル 211 g 、エチルセロソルブ 100 g 、ジエチレングリコール 90 g を加えた後、減圧蒸留を行い固形分濃度 $20 \text{ 重量}\%$ の塗布液 (D) を調製した。

【0112】イオンゲッター膜の形成

カラーフィルターが形成されたガラス基板上に、塗布液 (D) をスピンコーティング法により回転数 800 rpm で塗布し、次いで 50°C で 120 分間乾燥した後 220°C で 60 分間熱処理を行い、膜厚 $1.6 \mu\text{m}$ のイオンゲッター膜 (D) を形成することによってカラーフィルター画素のオーバーコートを行った。得られたイオンゲッター膜 (D) の特性を表 2 に示す。

【0113】さらに、上記イオンゲッター膜 (D) 上にスパッタリング法により ITO 膜を形成した。

液晶表示セルの作成

この ITO 膜を常法によりパターニングして表示電極を形成し、その上に実施例 1 と同様にしてポリイミド配向膜を形成し、ついでラビング処理を行った。このようにして、硝子基板上にカラーフィルター、イオンゲッター膜 (D)、透明電極およびラビング処理した配向膜が順次積層した一对の透明電極付き基板を得た。

【0114】つぎに、対向する共通電極付き基板とスペーサを介してシール材で貼りあわせ、基板間のギャップに STN 液晶を注入して注入口を封止材で封入し、液晶セル (D) を作成した。

【0115】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル (D) 中の可動イオン量を測定したが、可動イオンによるピークは検出されなかった。

【0116】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、液晶表示セル (D) について実施例 1 と同様に表示ムラの有無について目視観察を行った。結果を表 2 に示す。

【0117】長期信頼性の評価

また、液晶表示セル (D) について実施例 1 と同様に長期信頼性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0118】

【比較例 1】塗布液の調製

五酸化アンチモン微粒子分散ゾルを使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして固形分濃度 $6.0 \text{ 重量}\%$ の塗布液 (E) を調製した。

【0119】イオンゲッター膜の形成および液晶表示セルの作成

実施例 1 と同様にしてイオンゲッター膜 (E) の形成および液晶セル (E) の作成をした。なお、得られたイオンゲッター膜 (E) の特性を表 2 に示す。

【0120】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル (E) 中の可動イオン量を測定したところ、印加電圧が 1 V の付近に可動イオンによるピークが検出され、可動イオン量は 19.6 nC/cm^2 であった。

【0121】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、液晶表示セル (E) について実施例 1 と同様に表示ムラの有無について目視観察を行った。結果を表 2 に示す。

【0122】長期信頼性の評価

また、液晶表示セル (E) について実施例 1 と同様に長期信頼性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0123】

【比較例 2】塗布液の調製

五酸化アンチモン微粒子分散ゾルを使用しなかった以外 *

表 2

実施例	金属酸化物	イオン吸着性微粒子			透明イオンゲッター膜			液晶表示セル		長期信頼性 表示ムラ 枚数
		結晶水 n	平均粒子径 nm	イオン吸着容量 mmol/g	平均細孔径 nm	細孔容積 ml/g	膜厚 nm	可動イオン nC/cm^2	表示ムラ 枚数	
実施例 1	Sb_2O_5	2.7	20	2.4	2.6	0.07	80	0	0	0
実施例 2	SiO_2	0.1	25	0.2	4.5	0.09	70	6.0	0	3
実施例 3	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.3	25	0.5	4.6	0.07	75	2.5	0	1
実施例 4	Sb_2O_5	2.7	20	2.4	3.1	0.1	$1.6 \mu\text{m}$	0	0	0
比較例 1	-	-	-	0	8.6	0.03	75	19.6	1	7
比較例 2	-	-	-	0	1	0.05	$1.5 \mu\text{m}$	25	2	8

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る第 1 の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

【図 2】本発明に係る第 2 の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

【図 3】本発明に係る第 3 の液晶表示セルの一態様の概略断面図を示す。

【符号の説明】

1、1'、1''・・・液晶表示セル

2、2'・・・液晶表示セル

3、4・・・偏光板

5・・・スペーサ粒子

6・・・液晶

11・・・ガラス基板

12・・・透明電極膜

13・・・透明イオンゲッター膜

14・・・配向膜

21・・・電極板

21a・・・ガラス基板

21b・・・アルカリパッシベーション膜

21c・・・複数の画素電極

21d・・・透明イオンゲッター膜

21e・・・配向膜

22・・・対向電極板

22a・・・ガラス基板

22b・・・アルカリパッシベーション膜

22c・・・カラーフィルター

22d・・・透明イオンゲッター膜

22e・・・透明電極

22f・・・配向膜

23・・・液晶

31・・・透明絶縁性基板

32・・・TFTアレイ

33・・・透明イオンゲッター膜

34・・・画素電極

35・・・配向膜

36・・・絶縁膜

41・・・対向基板

42・・・ブラックマトリクス (遮蔽膜)

43・・・カラーフィルター

44・・・透明イオンゲッター膜

45・・・対向電極

46・・・配向膜

51・・・液晶層

*は実施例 4 と同様にして固形分濃度 20 重量%の塗布液 (F) を調製した。

【0124】イオンゲッター膜の形成および液晶表示セルの作成

実施例 2 と同様にしてイオンゲッター膜 (F) の形成および液晶セル (F) の作成をした。なお、得られたイオンゲッター膜 (F) の特性を表 2 に示す。

【0125】可動イオン量の測定

得られた液晶表示セル (F) 中の可動イオン量を測定したところ、印加電圧が 1 V の付近に可動イオンによるピークが検出され、可動イオン量は 25 nC/cm^2 であった。

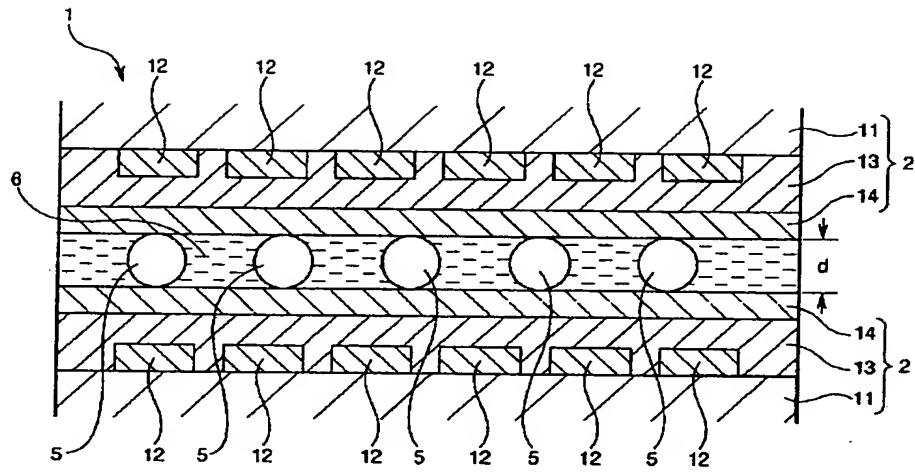
【0126】液晶表示セルの表示ムラの観察

また、液晶セル (F) について実施例 1 と同様に表示ムラの有無について目視観察を行った。結果を表 2 に示す。

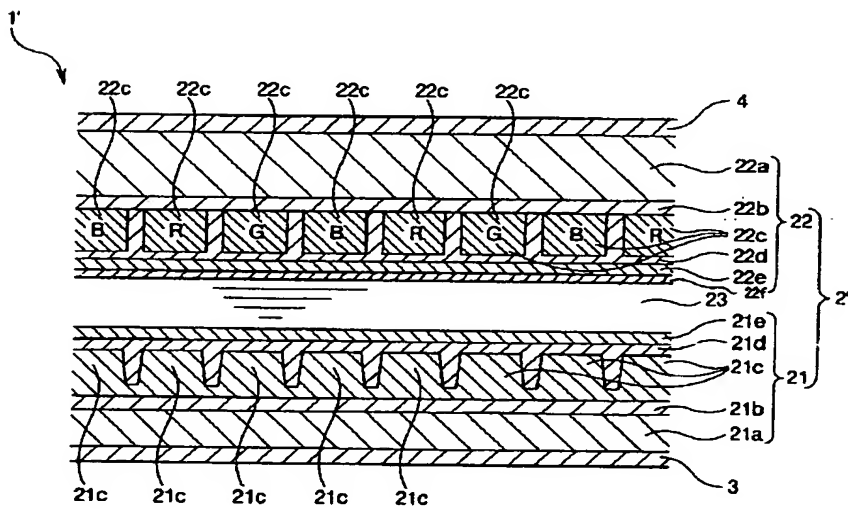
【0127】

【表 2】

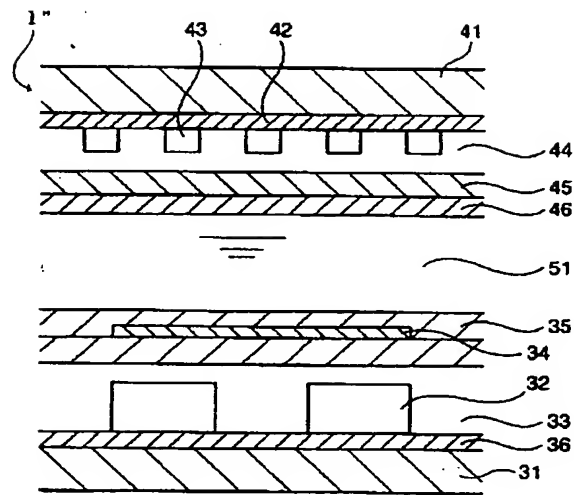
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 9 F 9/37

識別記号

3 1 0

F I

G 0 9 F 9/37

テ-マ-コ-ト (参考)

3 1 0 B

(72)発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内

F タ-ム (参考)

2H090 HA03 HB08Y HB13X HB17X
HC05 HC14 HD02 HD03 HD08
JD10 JD13 KA08 LA04
4D006 GA16 MA03 MA06 MA22 MA31
MA40 MB12 MB14 MB17 MB18
MB19 MC03X MC07X MC65X
MC66X MC88 NA01 NA10
NA42 NA46 NA54 NA62 NA64
PB20 PC01 PC80
4J038 HA156 HA216 HA436 HA446
JA17 JA20 JA23 JA24 JA32
JC32 JC35 JC38 KA12 KA20
MA06 MA10 MA14 NA04 NA11
NA12 NA21 PB09
5C094 AA02 AA22 AA31 AA42 AA43
AA54 BA03 BA43 CA19 CA23
DA13 EA05 EB01 EB02 ED20
FB01 FB15 GB10 JA01 JA08
JA20